

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63218166
PUBLICATION DATE : 12-09-88

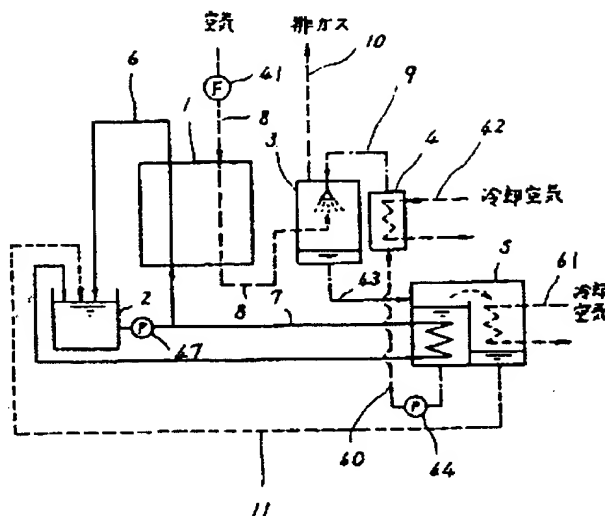
APPLICATION DATE : 05-03-87
APPLICATION NUMBER : 62050856

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : IKEMOTO NORIO;

INT.CL. : H01M 8/06 H01M 8/04

TITLE : OPERATION OF FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To recover moisture from exhaust gas even in a state of relatively high temperature for recycling the moisture for cell reaction by performing absorption of the moisture contained in the oxidizer gas while using absorbent.

CONSTITUTION: The laminated cell body 1 of a methanol fuel cell, an anolyte tank 2 and a water absorber 3 mainly compose a generation set. Exhaust gas from the oxidizer pole of the fuel cell is made to make contact with a water absorbent through a water absorber 3 for making the water absorbent to absorb steam contained in the exhaust gas. That is, the exhaust gas is made to make contact with the water absorbent maintained at a temperature lower than the temperature of this exhaust gas for raising the temperature of this absorbent with heat generated from the fuel cell 1 to raise steam pressure of the moisture contained in the water absorbent in order to separate the moisture from the absorbent followed by supplying the separated moisture to a fuel pole. Thereby, water recovery and water recycling can be performed without requiring any other cooling source.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218166

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月12日

H 01 M 8/06
8/04W-7623-5H
J-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 燃料電池の運転方法

⑭ 特 願 昭62-50856

⑮ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑯ 発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 小 川 敏 雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鶴沼 辰之 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池の運転方法

2. 特許請求の範囲

1. 燃料電池の酸化剤極からの排ガスと水吸収剤とを接触させ、当該排ガス中に含まれる水蒸気を当該水吸収剤に吸収し、次いで当該吸収された水分を燃料極に供給してなることを特徴とする燃料電池の運転方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記排ガスを当該排ガス温度より低い温度に維持された前記水吸収剤に接触させ、当該吸収剤を燃料電池から発生する熱により昇温して、該水吸収剤に含まれる水分の水蒸気圧を高めて、該吸収剤から水分を分離し、次いで該分離された水分を燃料極に供給することを特徴とする燃料電池の運転方法。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記水吸収剤は濃硫酸であることを特徴とする燃料電池の運転方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、前記排ガスから水分を吸収してなる吸収剤を、膜分離装置に導くことにより当該吸収剤から水を分離して、該分離された水分をアノライトに供給することを特徴とする燃料電池の運転方法。

5. 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかにおいて、前記燃料電池は、硫酸を電解質とする酸性電解質型メタノール燃料電池であり、アノライトを吸収剤として使用し、水を吸収したアノライトを燃料極に供給してなることを特徴とする燃料電池の運転方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、燃料電池の運転方法に係り、特に燃料電池の酸化剤極排ガスから水を回収し、この水を燃料極にリサイクルし、再び反応に関与せしめる燃料電池の運転方法に関する。

〔従来の技術〕

燃料電池は、燃料および酸化剤の反応エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すもので、

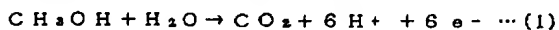
特開昭63-218166(2)

発電効率がよく、さらに騒音、振動も少なく、排ガスも正常であるため、新発電方式として期待されている。

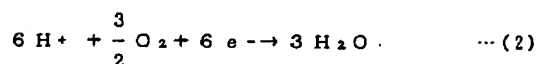
特に、メタノールを燃料とし、硫酸等を電解質とする酸性電解質型メタノール燃料電池（以下、メタノール燃料電池という）では、常温かつ比較的低温（約60℃）で運転され、小型化も容易であることから、中小容量の電源として広範な用途が期待されている。

このメタノール燃料電池では、次のような反応が生じている。

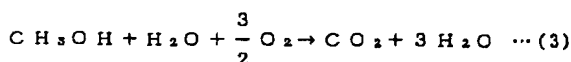
燃料極（メタノール極）では、



酸化剤極（空気極）では、



このような反応が生じ、(1)式および(2)式を総合すると、



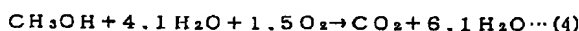
く不利益を生ずることになる。

このような問題点を解決するために、アノライト側で発生する排ガスから水を回収し、再利用することが特開昭56-93268号に開示されている。この従来技術では、排ガスを冷却して水を回収すること、および冷却材として空気を使用することが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、このような従来技術の方法で水が回収できれば好都合であるが、燃料電池の種類によっては、特にメタノール燃料電池では、水の回収を可能とする条件下のみでばかり運転されとは限らない。例えば、前記(4)式の関係を考えると、温度60℃、空気極への空気供給量が空気極1cm²当り5m³/minの運転条件下では、排ガスの湿度は、0.13 kg H₂O/kg乾燥空気となり、(4)に基づいて、この4.1/6.1の水を回収するには、排ガスの温度を約0.04 kg H₂O/kg乾燥空気まで下げる必要がある、その結果、排ガスを約38℃まで冷却する必要がある。すなわち、

の発電反応が行われる。すなわち、メタノール燃料電池においては、反応原料としてメタノールと水が必要となる。メタノールと水との量的関係は、実際の電池においては、反応に関与せず系外へ排出される水、メタノールの直接燃焼で生成する水とがあり、実測して求める必要がある。本発明者らが検討したところによると、この量的関係は、運転条件や電池構造によるが、大略次のようであつた。



すなわち、理論的には、メタノールと同じモル数の水が必要であり、実際上の必要な水の量は、理論上の約4倍となつている。

メタノール燃料電池の用途は、可搬型電源をはじめとする中小容量電源であり、メタノールの補給はそれほどでもないが、その数倍量にも達する水を準備して補給することが必要となる。この水としては、電極反応を円滑にするため、蒸留水が好ましいものであり、水の補給がないと、前記電池反応が進行しないことになり、電池性能上著し

38℃以上の環境条件下で電池が運転される場合には、必要な水を全量回収することができず、単純に空冷のみで水を回収しようとする場合には、別の冷熱源を用意する必要がある。しかし、空冷以外の冷熱源、例えば冷却水等の冷熱源は容易に用意できない。特にメタノール燃料電池では、可搬型電源として使用されることが予想されるため、このような冷熱源を設けるという制約は、可搬型電源としての特徴を減ずる結果となる。

本発明は、かかる問題点を解決するために、電池運転温度が高くても、冷熱源を必要とすることなく燃料電池の空気極排ガスから水を回収し、これを再利用することにより、電池の運転に必要な量の水を確保できる燃料電池の運転方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、燃料電池の酸化剤極からの排ガスと水吸収剤とを接触させ、当該排ガス中に含まれる水蒸気を当該水吸収剤に吸収し、次いで当該吸収された水分を燃料極に供給してなることを特徴と

特開昭63-218166(3)

する燃料電池の運転方法である。

〔作用〕

上記本発明によれば、吸収剤に酸化剤極からの排ガスに含まれる水分を吸収し、この水分を電池運転に必要なアノードに供給しているため、他の冷却源を必要とすることなく、水の回収および水の再利用を図ることができる。

〔実施例〕

次に、本発明に係る燃料電池の運転方法の実施例を添付図面に従い詳説する。第1図はその一実施例を実施するための発電装置の構成図である。

第1図において、本実施例装置はメタノール燃料電池の積層電池本体1とアノライトタンク2、水吸収器3とから主に構成されている。アノライトタンク2には、硫酸とメタノールの混合溶液が貯蔵されている。アノライトタンク2から電池本体1の燃料極には、アノライト循環ライン6が接続され、アノライトが燃料極に供給されるようになっている。一方、燃料電池本体1の空気極側には、ファン41により空気が供給される空気ライ

ンク2と接続されている。

次に、本実施例の動作について説明する。燃料電池本体1には、ポンプ47の駆動によりアノライトタンク2よりアノライトが供給される。このアノライトの供給は、アノライト循環ライン7をアノライトが循環するようになっている。一方、空気がファン41の駆動により空気ライン8を介して空気極に供給される。この燃料極へのアノライトの供給と、空気極への空気の供給とにより、メタノール燃料電池の発電が行われる。

燃料電池本体1から排出された空気は、水回収器3に供給される。この吸収器3では、吸収剤循環ライン9により供給される水吸収剤と、空気極からの排ガスが接触する。ここで排ガス中の発電によつて生じた水が、水吸収剤に吸収される。水が吸収された排ガス、すなわち除湿された排ガスは、排ガス排出ライン10により排ガスとして系外に排出される。

水吸収器3内に存在する水吸収剤には、硫酸、 LiBr 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等の水に対

ン8が設けられている。この空気ライン8は、水吸収器3内に接続されている。水吸収器3からは、該吸収器3からの空気を外部に排出するための排ガスライン10が設けられている。

水吸収器3は、吸収剤循環ライン8を介して吸収剤冷却器4と接続されている。この吸収剤冷却器4には冷却空気供給ライン42が接続されている。

水吸収器3は、吸収剤循環ライン43を介して吸収剤再生器5に接続されている。この吸収剤再生器5は、ポンプ44を有してなる吸収剤循環ライン60を介して前記吸収剤冷却器4と接続されている。吸収剤再生器5内には、冷却空気を供給するための冷却空気ライン61が接続されている。

前記アノライトタンク2には、アノライトライン7が接続されている。このアノライトライン7は、前記吸収剤再生器5中を通過し、アノライトタンク2に戻るようになっている。

前記吸収剤再生器5には、水回収ライン11が接続され、このライン11は、前記アノライトタ

する溶解度の大きい塩類水溶液を用いることができる。

排ガス中から水を吸収した吸収剤は、吸収剤再生器5へ供給される。一方、この吸収剤再生器5には、アノライトライン7中を循環するアノライトが通過するようになっている。このアノライトは、電池運転温度近く（通常は、約60℃）まで昇温されている。アノライトライン7は、吸収剤再生器5内の吸収剤貯留部分を循環するようになっているため、アノライトと吸収剤との間で熱交換が行われる。すなわち、吸収剤が加熱されることにより、昇温された吸収剤の水の蒸気圧が高くなる。その結果、吸収剤中から水蒸気が蒸発する。一方、この水蒸気は、冷却空気ライン43中を流れる空気との熱交換により、凝縮水となる。この凝縮水は、ライン11を通りアノライトタンク2に環流し、再び電池反応に供するものである。

アノライトライン7を流れるアノライトは、吸収剤の加熱手段である。このように、吸収剤中から水を蒸発させるための加熱手段としては、運転

特開昭63-218166(4)

温度までに高められたアノライトのほかに、他の熱源からの熱を使用することもできる。例えば、他のプラントでの排熱を利用することもできる。

前記実施例では、吸収剤冷却器4を設け、吸収剤再生器5から水吸収器3に供給される吸収剤を冷却するようになっている。吸収剤を冷却することにより、排ガス中の水を供給する能力を回復させるためである。

吸収剤再生器5中で濃縮された吸収剤は、吸収剤冷却器4において、空気により冷却されて吸収剤を回復し、再び水吸収器3に供給される。

以上、本実施例によれば、特別な冷却源を必要とすることなく、電池の運転温度である比較的高い温度でも、空気極排ガスから水の回収を行うことができる。さらに、電池の発熱を利用して、水吸収剤の再生ができる。電池排ガスを直接冷却して回収する場合よりも、高い温度で凝縮水を得ることができる。このように、本実施例では、特別な冷却源を必要としないという、可搬型電池としての有効性を損うことができないものである。

した場合には、45℃での飽和水蒸気圧72 mm H₂O との差に基づいて、容易に回収できる。23%のLiBr水溶液についても、60℃における水蒸気圧は約121 mm H₂O であり、同様に45℃で容易に水の回収ができる。

上記実施例では、吸収剤の選定およびその吸収剤の濃度の選定により、吸収剤から水を回収する回収温度を選定することができる。

上記実施例では、メタノール燃料電池について説明したが、本発明はメタノール燃料電池に限定されるものではなく、他の燃料電池に適用することもできる。

次に、本発明の第2の実施例について説明する。その実施例を実施するための装置の構成を第2図に示す。第2図の実施例において、第1図と異なる点は、吸収剤としてアノライト自体を用いている点である。このことは、第2図の装置の構成上、第1図と次の点において相違する。アノライトタンクには、吸収剤循環ライン9が接続されている。さらに、この吸収剤循環ライン9は、水吸収器3

次に、具体的な実施例について説明する。

0.13 kg H₂O / kg 乾燥空気を0.04 kg H₂O / kg 乾燥空気まで除湿するに当っては、単に排ガスの冷却のみ、すなわち他の冷却源を用いる場合には、38℃まで排ガスを冷却する必要があった。しかし、26%の硫酸を吸収剤として使用した場合には、吸収剤を45℃にすれば、排ガス中から水の回収を行うことができる。60%の硫酸を吸収剤として用いた場合には、吸収剤を60℃にすれば、排ガス中から水を吸収することができる。この60℃は、メタノール燃料電池の運転温度であるゆえ、特別な冷熱源を必要としないばかりでなく、電池運転温度の比較的高い温度でも、吸収剤から水の回収を行うことができることが示されている。さらに、23%のLiBr水溶液を吸収剤として使用した場合では、吸収剤を45℃にすれば水の回収を行うことができる。次に、吸収剤をメタノール燃料電池の一般的な運転温度の60℃まで昇温した場合、26%硫酸水溶液の水蒸気圧は、122 mm H₂O まで上昇し、45℃で冷却

に接続され、水吸収器3を経て吸収剤循環ライン9が燃料電池本体の燃料極内を通過し、アノライト循環ライン6と接続している。このアノライト循環ライン6は、アノライトタンク2と接続されている。なお、本実施例では、水吸収器3と排ガス浄化器12が排ガスライン10を介して接続されている。

アノライトの一部は、吸収剤として吸収剤循環ライン9により水吸収器3へ供給される。吸収剤3へ導かれたアノライトは、吸収剤3上面でシャワー状となり、吸収面積が拡大されるようになっている。この水吸収器3内で、アノライトは空気ライン8を経て供給された空気極排ガスと接触し、除湿（水回収）が行われる。水が吸収されたアノライトは、吸収剤循環ライン9を経て電池本体1に供給される。電池本体1に供給される前のアノライトは水を含んでいるため、電極反応に必要な水がここで補償される。水が吸収されたアノライトは、電池反応に再利用される。電池本体1を通過したアノライトは、アノライト循環ライン

特開昭63-218166(5)

6を経て、アノライトタンク2へ還流される。電池本体1を出た直後のアノライトは、アノライト中に含まれた水が電池反応に使用されるために、濃度が濃い状態となっている。この濃度の濃いアノライトがアノライトタンク2へ還流され、この濃度が高いアノライトがさらに水吸収器3へ循環されるために、水の吸収能は高いものとなっている。

アノライトの供給速度は、ポンプ47の駆動力によつて調整できる。水をアノライトで吸収するため、ポンプ47の駆動力を調整することにより、アノライト流量の調整を行うことができる。

前記水吸収器3から系外に排出される排ガス中には、アノライト中に含まれたメタノール濃度に対応する蒸気圧のメタノールを含んでいる。したがつて、直接この排ガスを大気中に放出することが困難な場合に備えて、排出ガス浄化器12が設けられ、この浄化器12によつて排ガスを浄化すれば、大気汚染の問題がなくなることになる。この排ガス浄化器12としては、メタノールの触媒燃焼器、吸収剤槽等が用いられる。

本実施例によれば、アノライトが電池本体1を通過することにより、硫酸濃度が増加した状態となっている。したがつて、水吸収器3における水吸収能は高くなり、水の回収効率が向上するものである。水を回収して濃度が小さくなった硫酸、すなわちアノライトは、アノライトタンク2に還流され、次の電池反応のアノライトとして使用される。

本実施例では、アノライトの循環量が低減し、ポンプ47の循環に要する消費動力を軽減することができる。さらに、アノライトの除湿能が向上する結果、空気極排ガス中からメタノールを除く能力が向上し、系外に排出される排ガス中のメタノール濃度を低減することができる。したがつて、排ガス浄化器12が不要となるか、少なくともその浄化器の能力を軽減できる。

本実施例によれば、アノライトが電池運転温度の60℃でも、 $0.13 \text{ kg H}_2\text{O} / \text{kg 乾燥空気}$ を、 $0.04 \text{ kg H}_2\text{O} / \text{kg 乾燥空気}$ まで除湿することができる。

以上、本実施例によれば、アノライトを直接水吸収剤として用いているために、特別な吸収剤を用いることがなく、かつ酸化剤から出た排ガス中の水分が直接アノライト中に移動するため、吸収剤からの水の分離操作が不用となる。したがつて、装置のシステム構成が非常に簡単となる。

なお、本実施例では、吸収剤循環ライン9から水吸収器3へ供給されるアノライトを特別空冷する必要はない。濃硫酸であるため、電池運転温度の60℃においても吸収能力があるためである。もつとも、冷却源を設け、アノライトを冷却することは妨げない。

第3図に、第2図が示した実施例の変形例を示す。第3図の実施例が第2図の実施例と異なる点は、アノライトの循環順位が第2図と異なる点である。すなわち、アノライトタンク2を出たアノライトは、燃料電池本体1の燃料極を介して水吸収器3に供給される。水吸収器3で空気極排ガスから水を吸収したアノライトがアノライトタンク2に還流される点である。

次に本発明の他の実施例について説明する。

第4図は、その実施例を実施するための装置の構成図を示したものである。本実施例が前述の各実施例と異なる点は、膜利用再生器14を用いて、吸収剤から水の回収を行う点にある。すなわち、第4図において、水吸収器3から出た吸収剤循環ライン51は、膜利用再生器14内を通過し、吸収剤循環タンク13に接続する。吸収剤循環タンクには、吸収剤循環ライン9が接続されており、このライン9は、水吸収器3に接続されている。一方、アノライトタンク2から出たアノライトライン7は、前記膜利用再生器14内を通過し、アノライトタンク2に戻る。

次に、本実施例の動作について説明する。吸収剤は吸収剤循環タンク13からポンプ等の駆動手段により、吸収剤循環ライン9を通して水吸収器3に送られる。ここで燃料電池本体1の酸化剤ガスの排ガス中の水分を吸収したのち、吸収剤はライン51を介して膜利用再生器14では、吸収剤の再生を水の選択透過性膜を用いて行っている。

特開昭63-218166(6)

水に対して選択透過性を有し、吸収剤あるいはアノライト中の硫酸およびメタノールに対してはほとんど透過能を有しない膜を介して、吸収剤とアノライトを接触させる。浸透圧差に基づいて吸収剤中の水をアノライト中に移動させて吸収剤の再生を行う。

本実施例では、吸収剤の再生に相変化を伴わないために、前記第1図の実施例で説明したような再生器における吸収剤の昇温および水吸収器の前における冷却器による吸収剤の冷却の温度サイクルを必要としない。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、吸収剤を用いて酸化剤ガス中に含まれる水分の吸収を行っているために、特別の冷熱源を必要とすることなく電池の運転温度である比較的高い温度状態でも、排ガス中から水分を回収し、その水分を電池反応に再利用することができるものである。

4. 図面の簡単な説明

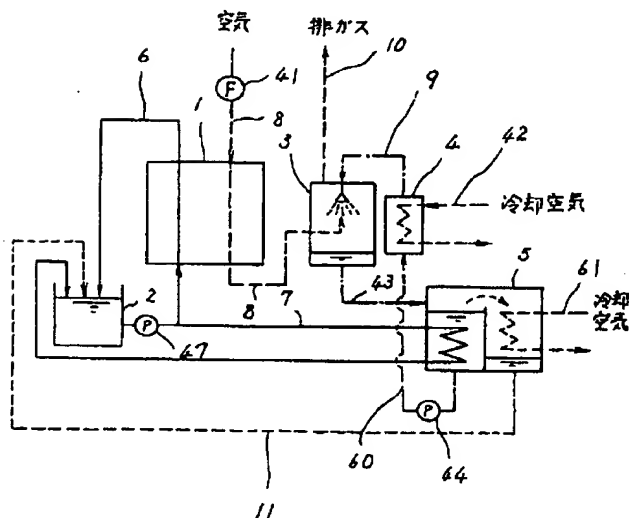
第1図～第4図は本発明に係る燃料電池の運転

方法を実施するための装置の実施例構成図である。

1…燃料電池本体水吸収器、4…アノライトタンク、3…水吸収器、4…吸収剤冷却器、5…吸収剤再生器、6…アノライト循環ライン、7…アノライトライン、8…空気ライン、9…吸収剤循環ライン、10…排ガスライン、11…水ライン、12…排ガス浄化器。

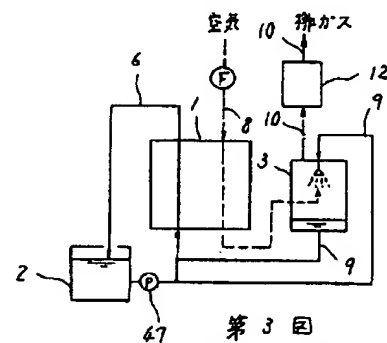
代理人 弁理士 韓沼辰之

第1図

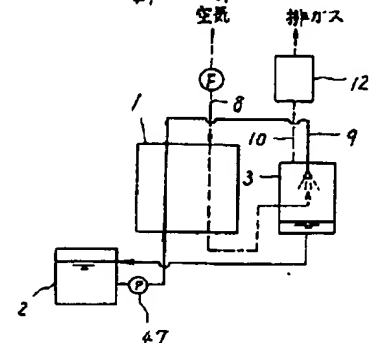


- | | |
|--------------|-------------|
| 1…燃料電池本体 | 7…アノライトライン |
| 2…アノライトタンク | 8…空気ライン |
| 3…水吸収器 | 9…水吸収剤循環ライン |
| 4…吸収剤冷却器 | 10…排ガスライン |
| 5…吸収剤再生器 | 11…水ライン |
| 6…アノライト循環ライン | 12…排ガス浄化器 |

第2図

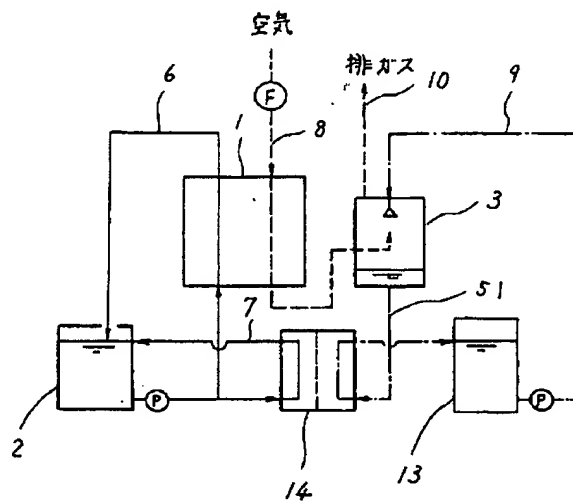


第3図



特開昭63-218166(7)

第 4 図



第1頁の続き

⑦発明者	土井	良太	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑧発明者	大嶽	克基	茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内
⑨発明者	池本	徳郎	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 株式会社日立製作所内